

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Foreign Patent Documents

Document No.: **JP2002-49113**, published February 15, 2002

Country: **Japan**

Copy of reference: **attached**

Language: **non-English**

Concise Explanation of Relevance:

[Claims]

[Claim 1]

A silver halide photographic emulsion comprising silver halide grains having a spectral absorption maximum wavelength of less than 500 nm and a light absorption intensity of 60 or more or having a spectral absorption maximum wavelength of 500 nm or more and a light absorption intensity of 100 or more,

wherein a sensitizing dye is added in a form other than solution in an organic solvent.

[Claim 2]

The silver halide photographic emulsion according to claim 1, wherein the sensitizing dye is added in a form of solid microdispersion.

[Claim 3]

The silver halide photographic emulsion according to claim 2, wherein the sensitizing dye is added in a form of solid microdispersion in which the sensitizing dye is microdispersed using a surfactant.

[Claim 4]

The silver halide photographic emulsion according to claim 1, wherein the sensitizing dye is added in a form of oil droplet dispersion in which a solution of the sensitizing dye is microdispersed in water.

[Claim 5]

The silver halide photographic emulsion according to claim 4, wherein the sensitizing dye is added in a form of oil droplet dispersion in which the sensitizing dye is microdispersed using a surfactant.

[Claim 6]

The silver halide photographic emulsion according to claims 1, 2, 3, 4 or 5, wherein the sensitizing dye is multilayer-adsorbed on the surface of the silver halide grains.

[Claim 7]

The silver halide photographic emulsion according to claims 1, 2, 3, 4, 5 or 6, wherein assuming that a maximum value of the spectral absorption factor by the sensitizing dye is  $A_{max}$ , the distance between the shortest wavelength showing 50% of  $A_{max}$  and the longest wavelength showing 50% of  $A_{max}$  is 120 nm or less.

[Claim 8]

The silver halide photographic emulsion according to claims 1, 2, 3, 4, 5 or 6, wherein assuming that a maximum value of the spectral sensitivity by the sensitizing dye is  $S_{max}$ , the distance between the shortest wavelength showing 50% of  $S_{max}$

and the longest wavelength showing 50% of  $S_{max}$  is 120 nm or less.

[Claim 9]

The silver halide photographic emulsion according to claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8, wherein the silver halide photographic emulsion contains a dye having at least one aromatic group.

[Claim 10]

The silver halide photographic emulsion according to claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 or 9, wherein tabular grains having an aspect ratio of 2 or more account for 50% or more of the area of all the silver halide grains in the emulsion.

[Claim 11]

The silver halide photographic emulsion according to claims 6, 7, 8, 9 or 10, wherein the excitation energy of the sensitizing dye in the second layer makes an energy transfer to the sensitizing dye in the first layer at an efficiency of 10% or more.

[Claim 12]

The silver halide photographic emulsion according to claims 6, 7, 8, 9 or 10, wherein the sensitizing dye in the first layer and the sensitizing dye in the second layer both exhibit a J-band absorption.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-49113

(P2002-49113A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C	1/12	G 0 3 C	1/12
	1/035		1/035
	1/06		1/06
	1/29		1/29
	5 0 2		5 0 2
			H
			2 H 0 2 3

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2000-238643 (P2000-238643)

(22) 出願日 平成12年8月7日 (2000.8.7)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 古内 秀雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 2H023 BA04 CA05 CA10 CED1

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57) 【要約】

【課題】増感色素が多層吸着した乳剤の分光吸収の吸収強度の変化が少なく、またカプラー油滴分散物に対する安定性が著しく向上したハロゲン化銀乳剤を提供する。

【解決手段】 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、有機溶媒による溶液以外の形態で増感色素が添加されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、有機溶媒による溶液以外の形態で増感色素が添加されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 増感色素が固体微分散物の形態で添加されたことを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 界面活性剤を用いて増感色素が微分散された固体微分散物の形態で増感色素が添加されたことを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 増感色素の溶液を水中に微分散された油滴分散物の形態で増感色素が添加されたことを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 界面活性剤を用いて増感色素が微分散された油滴分散物の形態で増感色素が添加されたことを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項6】 ハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀写真乳剤を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項7】 増感色素による分光吸収率の最大値を $A_{max}$ としたとき、 $A_{max}$ の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項8】 増感色素による分光感度の最大値を $S_{max}$ としたとき、 $S_{max}$ の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項9】 ハロゲン化銀写真乳剤が、芳香族基を少なくとも1つ持つ色素を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項10】 アスペクト比2以上の平板状粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在する乳剤であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項11】 2層目色素の励起エネルギーが1層目色素へ、効率10%以上でエネルギー移動することを特徴とする請求項6、7、8、9または10に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項12】 1層目色素と2層目色素がともにJバンド吸収を示すことを特徴とする請求項6、7、8、9、10、11または12に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤及びそれを用いた写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、ハロゲン化銀写真感光材料（感材）の高感度化のために多大な努力がなされてきた。ハロゲン化銀写真乳剤においては、ハロゲン化銀粒子表面に吸着した増感色素が感材に入射した光を吸収し、その光エネルギーをハロゲン化銀粒子に伝達することによって感光性が得られる。したがって、ハロゲン化銀の分光増感においては、ハロゲン化銀粒子単位粒子表面積あたりの光吸収率を増加させることによってハロゲン化銀へ伝達される光エネルギーを増大させることが出来、分光感度の高感度化が達成されると考えられる。ハロゲン化銀粒子表面の光吸収率を向上させるためには、単位粒子表面積あたりの分光増感色素の吸着量を増加させればよい。しかし、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着量には限界があり、単層飽和吸着（すなわち1層吸着）より多くの色素発色団を吸着させるのは困難である。従って、分光増感領域における個々のハロゲン化銀粒子の入射光子の吸収率は未だ低いのが現状である。

【0003】これらの点を解決する方法として提案されたものを以下に述べる。ビー・ビー・ギルマン・ジュニア（P. B. Gilman, Jr.）らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photographic Science and Engineering）第20巻3号、第97頁（1976年）において、1層目にカチオン色素を吸着させ、さらに2層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させた。ジー・ビー・バード（G. B. Bird）らは米国特許3,622,316号において、複数の色素をハロゲン化銀に多層吸着させ、フェルスター（Forster）型励起エネルギー移動の寄与によって増感させた。

【0004】杉本らは、特開昭63-138,341号、及び同64-84,244号において、発光性色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。アール・スタイガー（R. Steiger）らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photographic Science and Engineering）第27巻2号、第59頁（1983年）において、ゼラチン置換シアニン色素からの、エネルギー移動による分光増感を試みた。池川らは、特開昭61-251842号において、シクロデキストリン置換色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。また、リチャード・バートンらは、欧州特許0985964A1、欧州特許0985965A1、欧

州特許0985966A1、欧州特許0985965A1において、カチオン性の色素とアニオン性の色素の組み合わせによって多層吸着せしめ、2層目色素から1層目色素へのエネルギー移動による高感化を試みた。

【0005】しかしこれらの方法では、実際にはハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着する程度は不十分で、感度の向上効果も極めて小さかった。山下らは特開平10-239789において、芳香族基を有するカチオン色素とアニオン色素により多層吸着を実現して、高感化させた。しかし、ハロゲン化銀に直接吸着していない2層目色素と1層目色素との間の相互作用が弱く、長時間乳剤を溶解させた状態で放置すると、2層目色素が脱着して、それに基づく吸収が変化してしまう。製造工程においては、増感色素を吸着させた乳剤を塗布する前に、溶解させた状態で乳剤を保存する必要がある。したがって、増感色素多層吸着乳剤は、2層目色素の脱着による吸収の変化がおこらず、長時間にわたって溶解させた状態で吸収などの性質が保持できることが求められている。また、カラー感光材料においては、カラーカプラーなどの様々な化合物が有機溶媒の乳化分散物という形態で添加されている。したがって、ハロゲン化銀粒子表面の吸着色素が乳化分散物中に含まれる有機溶媒の油滴にとりこまれて、脱着され光吸収強度が減少するという問題がしばしばおこる。カラー感光材料におけるハロゲン化銀粒子表面の多層吸着色素は、その吸収強度が乳化分散物に対して変化しにくいという性質が要求される。したがって、乳化分散物に対して光吸収強度が安定に保持されるような色素多層吸着を実現する技術が求められてきた。

【0006】一方、ハロゲン化銀粒子表面に増感色素を吸着させるために、増感色素は様々な形態で添加される。例えば、水親和性の有機溶媒に溶解して溶液の形態で添加する方法が、特公昭49-46416に開示されているように一般的と考えられるが、大量の有機溶媒を用いるため、この方法は安全性、または環境への影響からみて好ましくない。したがって、多層吸着色素の乳剤への添加を、大量の有機溶媒を用いずに行う技術が求められてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、大量の有機溶媒を用いず増感色素を添加して、増感色素による分光吸収が変化しないような安定性の高い高感度なハロゲン化銀写真乳剤およびそれを用いた写真感光材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】(1) 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、有機溶媒による溶液以外の形態で増感色素が

添加されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(2) 増感色素が固体微分散物の形態で添加されたことを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(3) 界面活性剤を用いて増感色素が微分散された固体微分散物の形態で増感色素が添加されたことを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀乳剤。

(4) 増感色素の溶液を水中に微分散された油滴分散物の形態で増感色素が添加されたことを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

10 (5) 界面活性剤を用いて増感色素が微分散された油滴分散物の形態で増感色素が添加されたことを特徴とする(4)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(6) 増感色素の溶解に用いた溶媒の含有量が全体の5%以下であることを特徴とする(4)、(5)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(7) 分散媒としてゼラチンを用いることを特徴とする(2)、(3)、(4)、(5)または(6)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

20 (8) ハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀写真乳剤を含有することを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(9) 増感色素による分光吸収率の最大値を $A_{max}$ としたとき、 $A_{max}$ の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

30 (10) 増感色素による分光感度の最大値を $S_{max}$ としたとき、 $S_{max}$ の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(11)  $A_{max}$ の50%の分光吸収率を示す最も長波長が460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmの範囲であることを特徴とする(9)又は(10)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

40 (12)  $S_{max}$ の50%の分光感度を示す最も長波長が460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmの範囲であることを特徴とする(9)、(10)又は(11)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(13) ハロゲン化銀写真乳剤が、芳香族基を少なくとも1つ持つ色素を含有することを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)または(12)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

50 (14) 3環以上縮環した塩基性核を有する増感色素を含むことを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、

(10)、(11)、(12)または(13)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(15)アスペクト比2以上の平板状粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在する乳剤であることを特徴とする(1)、(2)、(3)、

(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)または(14)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(16)セレン増感されていることを特徴とする

(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)または(15)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(17)増感色素以外のハロゲン化銀吸着性化合物を有することを特徴とする(1)、(2)、(3)、

(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)または(16)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(18)2層目色素の励起エネルギーが1層目色素へ、効率10%以上でエネルギー移動することを特徴とする(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)または(17)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(19)1層目色素と2層目色素がともにJバンド吸収を示すことを特徴とする(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)または(18)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(20)ハロゲン化銀写真乳剤を少なくとも1層有することを特徴とする(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)または(18)または(19)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、環境対策が必要な有機溶媒を添加剤として大量に用いずに多層吸着させた色素によって増感されたハロゲン化銀粒子を用いるハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、乳化分散物などの添加物に対して増感色素の光吸収強度が変化せず、その高感度が安定に保持される効果が得られる。

【0010】本発明において光吸収強度とは、単位粒子表面積あたりの増感色素による光吸収面積強度であり、粒子の単位表面積に入射する光量を $I_0$ 、該表面で増感色素に吸収された光量を $I$ としたときの光学濃度 $\text{Log}(I_0/(I_0 - I))$ を波数( $\text{cm}^{-1}$ )に対して積分した値と定義する。積分範囲は $5000\text{ cm}^{-1}$ から $35000\text{ cm}^{-1}$ までである。

【0011】本発明にかかわるハロゲン化銀写真乳剤は、分光吸収極大波長が $500\text{ nm}$ 以上の粒子の場合には光吸収強度が100以上、分光吸収極大波長が $500\text{ nm}$ 未満の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子投影面積の $1/2$ 以上含むことが好ましい。また、分光吸収極大波長が $500\text{ nm}$ 以上の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは150以上、さらに好ましくは170以上、特に好ましくは200以上、であり、分光吸収極大波長が $500\text{ nm}$ 未満の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは120以上である。上限は特にないが、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下、特に好ましくは500以下である。また分光吸収極大波長が $500\text{ nm}$ 未満の粒子に関しては、分光吸収極大波長は $350\text{ nm}$ 以上であることが好ましい。

【0012】光吸収強度を測定する方法の一例としては、顕微分光光度計を用いる方法を挙げることができる。顕微分光光度計は微小面積の吸収スペクトルが測定できる装置であり、一粒子の透過スペクトルの測定が可能である。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトルの測定については、山下らの報告（日本写真学会、1996年度年次大会講演要旨集、15ページ）を参照することができる。この吸収スペクトルから一粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の二面で吸収されるため、粒子表面の単位面積あたりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の $1/2$ として求めることができる。このとき、吸収スペクトルを積分する区間は光吸収強度の定義上は $5000\text{ cm}^{-1}$ から $35000\text{ cm}^{-1}$ であるが、実験上は増感色素による吸収のある区間の前後 $500\text{ cm}^{-1}$ 程度を含む区間の積分で構わない。また、光吸収強度は増感色素の振動子強度と単位面積当たりの吸着分子数で一義的に決定される値であり、増感色素の振動子強度、色素吸着量および粒子表面積を求めれば光吸収強度に換算することが出来る。増感色素の振動子強度は、増感色素溶液の吸収面積強度（光学濃度 $\times \text{cm}^{-1}$ ）に比例する値として実験的に求めることが出来るので、1Mあたりの色素の吸収面積強度を $A$ （光学濃度 $\times \text{cm}^{-1}$ ）、増感色素の吸着量を $B$ （ $\text{mol/mol Ag}$ ）、粒子表面積を $C$ （ $\text{m}^2/\text{mol Ag}$ ）とすれば、次の式により光吸収強度を誤差10%程度の範囲で求めることが出来る。

$$0.156 \times A \times B / C$$

この式から光吸収強度を算出しても、前述の定義に基づいて測定された光吸収強度 $(\text{Log}(I_0/(I_0 - I)))$ を波数( $\text{cm}^{-1}$ )に対して積分した値と実質的に同じ値が得られる。

【0013】本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例

例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ビリジンをあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできるが、大量の有機溶媒を用いることは安全性、または環境対策の面から好ましくない。水に溶解して添加されることが好ましい。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。本発明の増感色素は実質的に有機溶媒を含まない形態で乳剤へ添加される。本発明では、実質的に水に不溶の増感色素を機械的に粉碎することにより、水中に直径が10ミクロンメートル以下の微粒子の形で、増感色素の水への溶解度の5倍以上の濃度で分散させた分散物を固体微分散物と呼ぶ。実質的に水に不溶とは、水への溶解度が0.1重量%以下の場合を言う。水中に分散された微粒子の直径は光学顕微鏡、またはレーザー光源から発せられる光が微粒子によって回折散乱されて得られるパターンから測定することができる。実質的に水に不溶の増感色素は固体微分散物の形態で添加することが好ましい。増感色素を水中で機械的に粉碎するには、種々の分散機が有効に用いられる。具体的には、高速攪拌機、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、超音波分散機などが用いられる。増感色素を水中で機械的に微細化する場合、界面活性剤を用いることもできる。増感色素を水に分散する場合の温度は、0℃から100℃の範囲であり、好ましくは20℃から80℃の範囲であり、より好ましくは40℃から80℃の範囲である。増感色素の分散物は、耐沈降性を持たせるために水溶性ポリマーと混合して、例えば30℃以下の温度で長期保存または冷蔵することが可能である。本発明に用いられる水溶性ポリマーとは、室温において水に0.5重量%以上溶解する分子量1000以上の線状高分子化合物であり、具体的には、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸エステル、コンドロイチン硫酸、アルギン酸ナトリウム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、など、およびこれらの共重合体などが挙げられる。好ましくはゼラチン、ポリビニルアルコールであり、より好ましくはゼラチンである。本発明においては、水溶性ポリマーを単独で使用しても、複数の水溶性ポリマーを組み合わせて使用してもよい。これらの水溶性ポリマーは、水溶液として添加しても、固体として添加してもよい。また水溶性ポリマーを添加する際には、必要に応じて公知の防腐剤を用いることができる。分散媒として用いられるこれらの水溶性ポリマーの水中の濃度は、0.5重量%以上が好ましく、より好ましくは1重量%以上50重量%以下であり、さらに好ましくは2重量%以上10重量%以下である。このように水溶性ポリマーを用いて混合組成物を調製するので、調製した増感色素分散物

を、乾燥等を行うことなく単に冷却するだけで1ヶ月以上といった長期間にわたり安定に保存できるようになった。実質的に水に不溶の増感色素を少量の有機溶媒に溶解して、この濃厚溶液を水中で混合かくはんして直径10ミクロンメートル以下の微小油滴として分散させた分散物を油滴分散物と呼ぶ。水中に分散された微小油滴の直径は光学顕微鏡、またはレーザー光源から発せられる光が微小油滴によって回折散乱されて得られるパターンから測定することができる。実質的に水に不溶の増感色素を微小油滴分散物として乳剤へ添加することも好ましく用いられる。増感色素を溶解するための有機溶媒としてはいかなるものを用いてもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、ビリジン、フェノキシエタノールなどが挙げられるが、好ましくはベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノキシエタノールであり、より好ましくはベンジルアルコール、フェノキシエタノールである。増感色素の濃厚溶液を水中に分散させるためには、種々の分散機が有効に用いられる。具体的には、高速攪拌機、アトライター、超音波分散機などが用いられる。増感色素の濃厚溶液の油滴を水中で微細化する際、界面活性剤を用いることもできる。増感色素の濃厚溶液を水に分散する場合の温度は、0℃から100℃の範囲であり、好ましくは20℃から80℃の範囲であり、より好ましくは40℃から80℃の範囲である。増感色素の油滴分散物は、耐沈降性を持たせるために水溶性ポリマーと混合して、例えば30℃以下の温度で長期保存または冷蔵することが可能である。本発明に用いられる水溶性ポリマーとは、室温において水に0.5重量%以上溶解する分子量1000以上の線状高分子化合物であり、具体的には、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸エステル、コンドロイチン硫酸、アルギン酸ナトリウム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、など、およびこれらの共重合体などが挙げられる。好ましくはゼラチン、ポリビニルアルコールであり、より好ましくはゼラチンである。本発明においては、水溶性ポリマーを単独で使用しても、複数の水溶性ポリマーを組み合わせて使用してもよい。これらの水溶性ポリマーは、水溶液として添加しても、固体として添加してもよい。また水溶性ポリマーを添加する際には、必要に応じて公知の防腐剤を用いることができる。これらの水溶性ポリマーの水中の濃度は、0.5重量%以上が好ましく、より好ましくは1重量%以上50重量%以下であり、さらに好ましくは2重量%以上10重量%以下である。増感色素の油滴分散物を乳剤に添加したときの乳剤と分散物を合わせた全量に対する用いた有機溶媒の含有量は、0.1%以上5%以下が好ましく、より好ましくは0.2%以上4%以下であり、さらに好ましくは0.3%以上3%以下

下であり、最も好ましくは0.4%以上2%以下である。このように水溶性ポリマーを用いて混合組成物を調製するので、調製した増感色素油滴分散物を、乾燥等を行うことなく単に冷却するだけで1ヶ月以上といった長期間にわたり安定に保存できるようになった。光吸収強度を増加させる方法には、色素発色団を粒子表面上に1層より多く吸着させる方法や、色素の分子吸光係数を増大させる方法、あるいは、色素占有面積を小さくする方法があり、いずれの方法を用いてもよいが、好ましくは色素発色団を粒子表面上に1層より多く吸着させる方法である。ここで、色素発色団が粒子表面上に1層より多く吸着した状態とは、ハロゲン化銀粒子近傍に束縛された色素が1層より多く存在することを意味し、分散媒中に存在する色素を含まない。色素発色団を粒子表面上に1層以上吸着させる、いわゆる多層吸着においては、粒子表面に直接吸着していない色素によって分光増感が生じることが必要であり、そのためにはハロゲン化銀に直接吸着していない色素から粒子に直接吸着した色素への励起エネルギーの伝達が必要となる。したがって、励起エネルギーの伝達が10段階を超えて起きる必要がある場合には、最終的な励起エネルギーの伝達効率が低くなるため好ましくない。この1例は特開平2-113239などのポリマー色素のように色素発色団の大部分が分散媒中に存在し、励起エネルギーの伝達が10段階以上必要な場合が挙げられる。本発明では一分子あたりの色素発色段数は1から3が好ましく、1から2がさらに好ましい。

【0014】ここで述べた発色団とは、理化学辞典（第四版、岩波書店、1987年）、985～986頁に記載の分子の吸収帯の主な原因となる原子団を意味し、例えばC=C、N=Nなどの不飽和結合を持つ原子団など、いかなる原子団も可能である。

【0015】例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノ色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノ色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン

色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのポリメチン発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0016】これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレチッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Stummer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32～36頁記載の一般式、および米国特許5,747,236号第30～34頁記載の一般式が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21～22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの（ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数（好ましくは4以下））が挙げられる。

【0017】ハロゲン化銀粒子への色素発色団の吸着は、好ましくは1.5層以上、さらに好ましくは1.7層以上、特に好ましくは2層以上である。なお、上限は特にないが、10層以下が好ましく、さらに好ましくは5層以下である。

【0018】本発明において用いる用語の意味を以下に記述する。

色素占有面積：色素一分子あたりの占有面積。吸着等温線から実験的に求めることが出来る。共有結合で色素発色団が連結された色素の場合には、連結しない状態の個々の色素の色素占有面積を基準とする。簡易的には80Å<sup>2</sup>。

1層飽和被覆量：1層飽和被覆時の単位粒子表面積あたりの色素吸着量。添加された色素のうち最小の色素占有面積の逆数。

多層吸着：単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量が1層飽和被覆量よりも多い状態。

吸着層数：1層飽和被覆量を基準とした時の単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量。

【0019】本発明においてハロゲン化銀粒子表面に発色団が1層より多く吸着した状態、すなわち多層吸着状態とは、該乳剤に添加される増感色素のうち、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積あたりの飽和吸着量を1層飽和被覆量とし、この1層飽和被覆量に対して色素発色団の単位表面積あたりの吸着量が多い状態をいう。また、吸着層数は1層飽和被覆量を基準とした時の吸着量を意味する。ここで、共有結合で色素発色団が連結された色素の場合には、連結しない状態の個々の色素の色素占有面積を基準とすることが出来る。色素占有面積は、遊離色素濃度と吸着色素量の関係を示す吸着等温線、および粒子表面積から求めることが出来る。吸着等温線は、例えばエー・ハーツ (A. Herz) らのアドソープション フロム アクエアス ソリューション (Adsorption from Aqueous Solution) アドバンシズ イン ケミストリー シリーズ (Advances in Chemistry Series) No. 17、173ページ (1968年) などを参考にして求めることが出来る。

【0020】増感色素の乳剤粒子への吸着量は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈殿した乳剤粒子を乾燥し、一定重量の沈殿をチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの1:1混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を用いることが出来る。複数種の増感色素を用いている場合には高速液体クロマトグラフィーなどの手法で個々の色素について吸着量を求めることも出来る。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ (1952年) などを参考にすることができる。しかし、色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を定量する方法では必ずしも正しい吸着量を得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できる。この方法が色素吸着量を求める方法として最も信頼性が高い。写真性有用化合物の粒子への吸着量も増感色素と同様に測定できるが、可視光域に吸収が小さいため、分光吸収による定量方法よりも高速液体クロマトグラフィーによる定量方法が好ましい。

【0021】ハロゲン化銀粒子表面積の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影

して、個々の粒子の形状とサイズを求め算出する方法がある。この場合、平板状粒子において厚みはレプリカの影 (シャドウ) の長さから算出する。透過型電子顕微鏡写真の撮影方法としては、例えば、日本電子顕微鏡学会関東支部編「電子顕微鏡試料技術集」誠分堂新光社1970年刊、バターワース社 (Butterworths)、ロンドン、1965刊、ピー・ビー・ヒルシュ (P. B. Hirsch) らのエレクトロン マイクロスコプ オブ チン クリスタル (Electron Microscopy of Thin Crystals) を参考にすることができる。

【0022】他の方法としては、例えばエイ・エム・クラギン (A. M. Kragin) らのジャーナル オブ フォトグラフィックサイエンス (The Journal of Photographic Science) 第14巻、185ページ (1966年)、ジェイ・エフ・パディ (J. F. Paddy) のトランスアクションズ オブ ザ ファラデー ソサイエティ (Transactions of the Faraday Society) 第60巻1325ページ (1964年)、エス・ボヤー (S. Boyer) らのジュナル デ シミフィジク エ デ フィジコシミ ビジヨロジク (Journal de Chimie Physique et de Physicochimie biologique) 第63巻、1123ページ (1963年)、ダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ (1952年)、エイチ・ソーヴエニアー (H. Sauvenier) 編集、イー・クライン (E. Klein) らのインターナショナル・コロキウム (International Colloquium)、リエージュ (Liege)、1959年、「サイエンティフィック フォトグラフィック (Scientific Photography)」などを参考にすることができる。色素占有面積は上記の方法で個々の場合について実験的に求められるが、通常用いられる増感色素の分子占有面積はほぼ  $80 \text{ \AA}^2$  付近であるので、簡易的にすべての色素について色素占有面積を  $80 \text{ \AA}^2$  としておおよその吸着層数を見積もることも出来る。

【0023】光吸収強度60、又は100以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値  $A_{\text{max}}$ 、および分光感度の最大値  $S_{\text{max}}$  のそれぞれ50%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。また  $A_{\text{max}}$  および  $S_{\text{max}}$  の80%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は好ましくは20nm以上で、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは80nm以下、特に好ましくは50nm以下であ

る。またAmaxおよびSmaxの20%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは180nm以下、さらに好ましくは150nm以下、特に好ましくは120nm以下、最も好ましくは100nm以下である。AmaxまたはSmaxの50%の分光吸収率を示す最も長波長は好ましくは460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmである。

【0024】本発明において、ハロゲン化銀粒子に色素発色団が多層に吸着している場合、ハロゲン化銀粒子に直接吸着している、いわゆる1層目の色素発色団と2層目以上の色素発色団の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、1層目の色素発色団の還元電位が2層目以上の色素発色団の還元電位の値から0.2Vを引いた値よりも、貴であることが好ましい。

【0025】還元電位、及び酸化電位の測定は、種々の方法が可能であるが、好ましくは、位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーで行う場合であり、正確な値を求めることができる。なお、以上の位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーによる電位の測定法はジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (Journal of Imaging Science)、第30巻、第27頁(1986年)に記載されている。

【0026】また、2層目以上の色素発色団は、発光性色素の場合が好ましい。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を持つものが好ましい。これらは例えば、前田三男、レーザー研究、第8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)及び第9巻、85頁(1981年)、及びF. Sehaefer 著、「Dye Lasers」、Springer(1973年)の中に整理されている。

【0027】さらに、1層目の色素発色団のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が2層目以上の色素発色団の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、2層目以上の色素発色団の発光が1層目の色素発色団の吸収と重なることが好ましい。また、1層目の色素発色団はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、2層目以上の色素発色団もJ-会合体を形成していることが好ましい。2層目色素の励起エネルギーの1層目色素へのエネルギー移動効率は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは60%、特に好ましくは90%以上である。2層目色素から1層目色素へのエネルギー移動の効率は、2層目色素励起時の分光増感効率/1層目色素励起時の分光増感効率として求めることが出来る。

【0028】1層目色素と2層目色素間の相互作用を強化するためには、1層目と2層目の色素分子間の静電相互作用、ファンデルワールス相互作用、水素結合、配位結合およびこれらの複合的な相互作用力を利用することが好ましい。また2層目色素間の主な相互作用は色素発

色団間のファンデルワールス相互作用であることが好ましいが、上記の好ましい関係を満たす範囲では静電相互作用、ファンデルワールス相互作用、水素結合、配位結合およびこれらの複合的な相互作用を利用することもまた好ましい。2層目色素の全吸着エネルギーに対する1層目と2層目色素分子間の相互作用エネルギーの割合は、実際には求めることは難しいが、分子力場計算等の計算機化学の手法を用いて推測することが出来る。また、実験的には、2層目色素分子同士、および1層目色素と2層目色素分子の凝集エネルギーを測定し、 $100 \times 1$ 層目色素と2層目色素分子の凝集エネルギー/(2層目色素分子同士+1層目色素と2層目色素分子の凝集エネルギー)として見積もることも可能である。凝集エネルギーは、例えば松原、田中らの方法(日本写真学会誌、52巻395頁1989年)を用いて求めることが出来る。

【0029】分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を実現する好ましい第一の方法は、次のような特定の色素を用いる方法である。

【0030】例えば、特開平10-239789、同8-269009、同10-123650号、特開平8-328189号に記載されている芳香族基を持つ色素、又は芳香族基を持つカチオン色素とアニオン色素を併用する方法、特開平10-171058号に記載されている多価電荷を持つ色素を用いる方法、特開平10-104774号に記載されているビリジニウム基を持つ色素を用いる方法、特開平10-186559号に記載されている疎水性基を持つ色素を用いる方法、特開平10-197980号に記載されている配位結合基を持つ色素を用いる方法、及び、特願平11-63588、同11-80141号、同11-159731号、同11-159730号、同11-171324号、同11-221479号、同11-265769号、同11-260643号、同11-331571号、同11-331570号、同11-311039号、同11-331567号、同11-347781号、特願2000-18966号記載の特定の色素を用いる方法、などが好ましい。

【0031】特に好ましい方法は、芳香族基を少なくとも一つ持つ色素を用いる方法である。その中で、好ましくは正に荷電した色素、分子内で荷電が相殺されている色素、又は荷電を持たない色素のみ用いる方法、又は正と負に荷電した色素を併用し、かつ、正及び負に荷電した色素のうち少なくとも一方が少なくとも一つの芳香族基を置換基として持つ色素を用いる方法である。

【0032】芳香族基について、詳細に説明する。芳香族基としては、炭化水素芳香族基、及び複素芳香族基がある。これらは、さらに炭化水素芳香族環、及び複素芳

香族環同士が縮合した多環縮合環、又は芳香族炭化水素環と芳香族複素環が組み合わされた多環縮合環構造を持つ基であっても良く、後述の置換基V等で置換されていても良い。芳香族基に含まれる芳香族環として好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、トリフェニレン、ナフタセン、ピフェニル、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、イソベンゾフラン、キノリジン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キノキサゾリン、キノリン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、フェナントロリン、チアントレン、クロメン、キサンテン、フェノキサチン、フェノチアジン、フェナジン等が挙げられる。

【0033】さらに好ましくは、上述の炭化水素芳香族環であり、特に好ましくはベンゼン、ナフタレンであり、最も好ましくはベンゼンである。

【0034】色素としては、例えば前述の色素発色団の例として示した色素が挙げられる。好ましくは、前述のポリメチン色素発色団の例として示した色素が挙げられる。

【0035】さらに好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0036】特に好ましい方法について、構造式を示して詳細に説明する。

【0037】すなわち、次の(1)、(2)の場合が好ましい。(1)と(2)では、(2)がより好ましい。

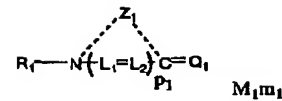
(1) 下記一般式(I)で表されるカチオン性、ベタイン性、又はノニオン性のメチン色素のうち少なくとも一種を用いる方法。

(2) 下記一般式(I)で表されるカチオン性のメチン色素のうち少なくとも一種と下記一般式(II)で表されるアニオン性のメチン色素のうち少なくとも一種を同時に用いる方法。

一般式(I)

【0038】

【化1】

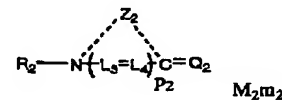


【0039】式中、Z<sub>1</sub>は含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基、又は複素環基である。Q<sub>1</sub>は一般式(I)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要な基を表す。L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>はメチン基を表す。p<sub>1</sub>は0または1を表す。ただしZ<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、Q<sub>1</sub>、L<sub>1</sub>、及びL<sub>2</sub>は一般式(I)で表されるメチン色素が全体としてカチオン色素、ベタイン色素、又はノニオン色素となる置換基を持つものとする。ただし、一般式(I)がシアニン色素、又はロダシアニン色素の場合は、好ましくはカチオン色素となる置換基を持つ場合である。M<sub>1</sub>は電荷均衡のための対イオンを表し、m<sub>1</sub>は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。

一般式(II)

【0040】

【化2】



【0041】式中、Z<sub>2</sub>は含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。R<sub>2</sub>はアルキル基、アリール基、又は複素環基である。Q<sub>2</sub>は一般式(II)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要な基を表す。L<sub>3</sub>及びL<sub>4</sub>はメチン基を表す。p<sub>2</sub>は0または1を表す。ただしZ<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、Q<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、及びL<sub>4</sub>は一般式(II)で表されるメチン色素が全体としてアニオン色素となる置換基を持つものとする。M<sub>2</sub>は電荷均衡のための対イオンを表し、m<sub>2</sub>は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。

【0042】但し、一般式(I)の化合物を単独で用いる場合、R<sub>1</sub>は芳香族環を持つ基であることが好ましい。

【0043】また、一般式(I)の化合物と一般式(II)の化合物を併用する場合は、R<sub>1</sub>、及びR<sub>2</sub>のうち少なくとも一方は、芳香族環を持つ基であることが好ましい。さらに、好ましくは、R<sub>1</sub>、及びR<sub>2</sub>とも、芳香族環を持つ基である場合である。

【0044】本発明のカチオン色素とは、対イオンを除いた色素の電荷がカチオン性である色素ならばいずれでも良いが、好ましくはアニオン性の置換基を持たない色素である。また、本発明のアニオン色素とは、対イオンを除いた色素の電荷がアニオン性である色素ならばいずれでも良いが、好ましくはアニオン性の置換基を1つ以上持つ色素である。本発明のベタイン色素とは、分子内

に電荷を持つが分子内塩を形成し、分子が全体として電荷を持たない色素である。本発明のノニオン色素とは、分子内に電荷を全く持たない色素である。

【0045】ここで言うアニオン性置換基とは、負電荷を有した置換基であり、例えばpH5~8の間で90%以上解離したプロトン解離性酸性基が挙げられる。具体的には、例えばスルホ基、カルボキシル基、スルファト基、リン酸基、ほう酸基、が挙げられる。その他に、 $-\text{CONHSO}_2$ -基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルカルバモイル基)、 $-\text{CONHCO}-$ 基(カルボニルカルバモイル基)、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ -基(スルフォニルスルファモイル基)、フェノール性水酸基、など、これらのpKaと周りのpHによっては、プロトンが解離する基が挙げられる。さらに好ましくはスルホ基、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2$ -基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ -基である。なお、 $-\text{C}^*$

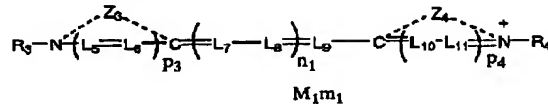
\* $\text{ONHSO}_2$ -基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2$ -基は、これらのpKaと周りのpHにより、プロトンが解離しない場合もあり、この場合は、ここでは言うアニオン性置換基には含めない。すなわち、プロトンが解離しない場合は、例えば後述する一般式(I-1)で表わされる色素に、これらの基が2つ置換していても、カチオン色素と見なすことができる。カチオン性置換基としては、置換又は無置換のアモニウム基、ピリジニウム基などが挙げられる。

10 【0046】一般式(I)で表わされる色素として、さらに好ましくは下記一般式(I-1)、(I-2)、(I-3)で表されるときである。

一般式(I-1)

【0047】

【化3】

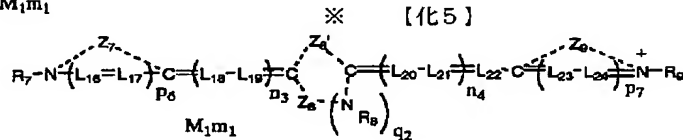
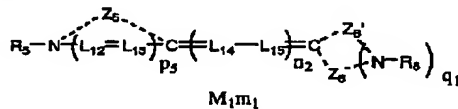


【0048】一般式(I-1)中、 $\text{L}_5$ 、 $\text{L}_6$ 、 $\text{L}_7$ 、 $\text{L}_8$ 、 $\text{L}_9$ 、 $\text{L}_{10}$ 、及び $\text{L}_{11}$ はメチン基を表す。 $\text{P}_3$ 、及び $\text{P}_4$ は0または1を表す。 $\text{n}_1$ は0、1、2、3または4を表す。 $\text{Z}_3$ 、及び $\text{Z}_4$ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{M}_1$ 、 $\text{m}_1$ は一般式(I)と同義である。但し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{Z}_3$ 、 $\text{Z}_4$ 、 $\text{L}_5 \sim \text{L}_{11}$ は、(I-1)がカチオン色素の場合アニオン性の置換基を持たず、(I-1)がベタイン色素の場合アニオン性の置換基を1つ持つ。

【0049】一般式(I-2)

【0050】

【化4】



【0053】式(I-3)中、 $\text{L}_{16}$ 、 $\text{L}_{17}$ 、 $\text{L}_{18}$ 、 $\text{L}_{19}$ 、 $\text{L}_{20}$ 、 $\text{L}_{21}$ 、 $\text{L}_{22}$ 、 $\text{L}_{23}$ 、及び $\text{L}_{24}$ はメチン基を表す。 $\text{P}_6$ 、及び $\text{P}_7$ は0又は1を表す。 $\text{Q}_2$ は0又は1を表す。 $\text{n}_3$ 及び $\text{n}_4$ は0、1、2、3又は4を表す。 $\text{Z}_7$ 、及び $\text{Z}_8$ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $\text{Z}_7$ と $\text{Z}_8$ は $(\text{N}-\text{R}_8)_{\text{Q}_1}$ と一緒に複

※【0051】式(I-2)中、 $\text{L}_{12}$ 、 $\text{L}_{13}$ 、 $\text{L}_{14}$ 、及び $\text{L}_{15}$ はメチン基を表す。 $\text{P}_5$ は0又は1を表す。 $\text{Q}_1$ は0又は1を表す。 $\text{n}_2$ は0、1、2、3又は4を表す。 $\text{Z}_3$ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $\text{Z}_3$ と $\text{Z}_3'$ は $(\text{N}-\text{R}_8)_{\text{Q}_1}$ と一緒に複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 $\text{Z}_3$ 、及び $\text{Z}_3$ と $\text{Z}_3'$ に環が縮環していても良い。 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_8$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{M}_1$ 、 $\text{m}_1$ は一般式(I)と同義である。但し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{Z}_3$ 、 $\text{Z}_3$ 、 $\text{L}_{12} \sim \text{L}_{15}$ は、(I-2)がカチオン色素の場合カチオン性の置換基を持ち、(I-2)がベタイン色素の場合カチオン性の置換基1つとアニオン性の置換基1つを持ち、(I-2)がノニオン色素の場合カチオン性の置換基とアニオン性の置換基を持たない。

一般式(I-3)

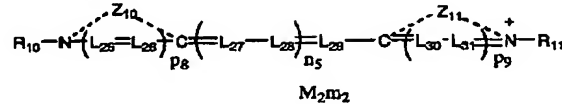
【0052】

【化5】

素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 $\text{Z}_7$ 、 $\text{Z}_8$ と $\text{Z}_7'$ 、及び $\text{Z}_8$ には、環が縮環していても良い。 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 及び $\text{R}_9$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{M}_1$ 、 $\text{m}_1$ は一般式(I)と同義である。但し、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{Z}_7$ 、 $\text{Z}_8$ 、 $\text{Z}_7$ 、 $\text{L}_{16} \sim \text{L}_{24}$ は、(I-3)がカチオン色素の場合アニオン性の

置換基を持たず、(I-3)がベタイン色素の場合アニオン性の置換基を1つ持つ。

【0054】また、一般式(II)で表わされるアニオン色素として、さらに好ましくは下記一般式(II-1)、

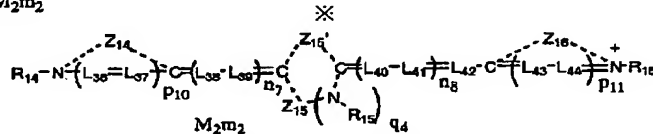
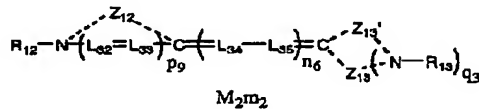


【0056】一般式(II-1)中、 $\text{L}_{25}$ 、 $\text{L}_{26}$ 、 $\text{L}_{27}$ 、 $\text{L}_{28}$ 、 $\text{L}_{29}$ 、 $\text{L}_{30}$ 、及び $\text{L}_{31}$ はメチン基を表す。 $\text{p}_8$ 、及び $\text{p}_9$ は0または1を表す。 $\text{n}_5$ は0、1、2、3または4を表す。 $\text{Z}_{10}$ 及び $\text{Z}_{11}$ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{M}_2$ 、 $\text{m}_2$ は一般式(II)と同義である。但し、 $\text{R}_{10}$ 及び $\text{R}_{11}$ はアニオン性の置換基を有する。

【0057】一般式(II-2)

【0058】

【化7】



【0061】式(II-3)中、 $\text{L}_{39}$ 、 $\text{L}_{40}$ 、 $\text{L}_{41}$ 、 $\text{L}_{42}$ 、 $\text{L}_{43}$ 、 $\text{L}_{44}$ 、 $\text{L}_{45}$ 、 $\text{L}_{46}$ 、及び $\text{L}_{47}$ はメチン基を表す。 $\text{p}_{10}$ 及び $\text{p}_{11}$ は0又は1を表す。 $\text{q}_4$ は0又は1を表す。 $\text{n}_7$ 及び $\text{n}_8$ は0、1、2、3又は4を表す。 $\text{Z}_{14}$ 、及び $\text{Z}_{15}$ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $\text{Z}_{11}$ と $\text{Z}_{11}'$ は $(\text{N}-\text{R}_{11})$   $\text{q}_3$ と一緒に複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 $\text{Z}_{11}$ 、 $\text{Z}_{11}'$ 、 $\text{Z}_{15}$ 、及び $\text{Z}_{16}$ には、環が縮環していても良い。 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、及び $\text{R}_{16}$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{M}_2$ 、 $\text{m}_2$ は一般式(II)と同義である。但し、 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ のうち少なくとも2つはアニオン性の置換基を有する。

【0062】但し、一般式(I-1)、(I-2)、(I-3)の化合物を単独で用いる場合、 $\text{R}_1$ 、及び $\text{R}_2$ のうち少なくとも一つ、好ましくは両方とも芳香族環を有する基、 $\text{R}_3$ 、及び $\text{R}_4$ のうち少なくとも一つ、好ましくは両方とも芳香族環を有する基、及び $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、及び $\text{R}_9$ のうち少なくとも一つ、好ましくは2つ、さらに好ましくは3つとも芳香族環を有する基、である。

【0063】一般式(I-1)、(I-2)、(I-3)の化合物と一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)の化合物を併用す

\* (II-2)、(II-3)で表されるときである。

一般式(II-1)

【0055】

【化6】

※【0059】式(II-2)中、 $\text{L}_{31}$ 、 $\text{L}_{32}$ 、 $\text{L}_{33}$ 、及び $\text{L}_{34}$ はメチン基を表す。 $\text{p}_9$ は0又は1を表す。 $\text{q}_3$ は0又は1を表す。 $\text{n}_6$ は0、1、2、3又は4を表す。 $\text{Z}_{12}$ は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $\text{Z}_{11}$ と $\text{Z}_{11}'$ は $(\text{N}-\text{R}_{11})$   $\text{q}_3$ と一緒に複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、 $\text{Z}_{12}$ 、及び $\text{Z}_{13}$ と $\text{Z}_{13}'$ に環が縮環していても良い。 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{M}_2$ 、 $\text{m}_2$ は一般式(I)と同義である。但し、 $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$ 、のうち少なくとも1つはアニオン性の置換基を有する。

20 一般式(II-3)

【0060】

【化8】

30 場合は、組み合わせた色素の $\text{R}_1 \sim \text{R}_9$ 、及び $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{16}$ のうち、少なくとも1つは芳香族環を有する基であり、好ましくは2つが芳香族環を有する基であり、さらに好ましくは3つが芳香族環を有する基であり、特に好ましくは4つ以上が芳香族環を有する基である。

【0064】上記の好ましい方法により、分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を実現することができるが、2層目の色素は通常は単量体状態で吸着するため、所望の吸収幅および分光感度幅よりも広くなることがほとんどである。したがって所望の波長域で高い感度を実現するためには、2層目に吸着する色素にJ会合体を形成させることが必要である。さらにJ会合体は蛍光収率が高く、ストークスシフトも小さいため、光吸収波長の接近した1層目色素へ2層目色素の吸収した光エネルギーをフェルスター型のエネルギー移動で伝達するのに好ましい。

【0065】本発明において、2層目以上の色素とは、ハロゲン化銀粒子には吸着しているが、ハロゲン化銀に直接は吸着していない色素のことである。本発明におい

て2層目以上の色素のJ会合体とは、2層目以上に吸着した色素の示す吸収の長波長側の吸収幅が、色素発色団間の相互作用のない単量体状態の色素溶液が示す吸収の長波長側の吸収幅の2倍以下であると定義する。ここで長波長側の吸収幅とは、吸収極大波長と、吸収極大波長より長波長で吸収極大の1/2の吸収を示す波長とのエネルギー幅を表す。一般にJ会合体を形成すると単量体状態と比較して長波長側の吸収幅は小さくなることが知られている。単量体状態で2層目に吸着した場合には、吸着位置および状態の不均一性があるため色素溶液の単量体状態の長波長側の吸収幅の2倍以上に大きくなる。したがって、上記定義により2層目以上の色素のJ会合体を定義することが出来る。

【0066】2層目以上に吸着した色素の分光吸収は、該乳剤の全体の分光吸収から1層目色素による分光吸収を引いて求めることが出来る。1層目色素による分光吸収は、1層目色素のみを添加したときの吸収スペクトルを測定すれば求められる。また、増感色素が多層吸着した乳剤に色素脱着剤を添加して2層目以上の色素を脱着させることで、1層目色素による分光吸収スペクトルを測定することも出来る。色素脱着剤を用いて粒子表面から色素を脱着させる実験では、通常1層目色素は2層目以上の色素が脱着した後に脱着されるので、適切な脱着条件を選べば、1層目色素による分光吸収を求めることが出来る。これにより、2層目以上の色素の分光吸収を求めることが可能となる。色素脱着剤を用いる方法は、浅沼らの報告(ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー 8(Journal of Physical Chemistry B)第101巻2149頁から2153頁(1997年))を参考にすることが出来る。

【0067】一般式(I)で表されるカチオン色素、ベタイン色素、又はノニオン色素、及び一般式(II)で表されるアニオン色素を用いて、2層目色素のJ会合体を形成させるためには、1層目として吸着させる色素と2層目以降に吸着させる色素を分離して添加するのが好ましく、1層目色素と2層目以上の色素は異なる構造の色素を用いることがより好ましい。2層目以上の色素はカチオン性の色素、ベタイン性の色素、ノニオン性の色素を単独、又はカチオン性の色素とアニオン性の色素を併用して添加することが好ましい。

【0068】1層目色素はいかなる色素を用いることも出来るが、好ましくは一般式(I)または一般式(II)で表される色素であり、さらに好ましくは一般式(I)で表わされる色素である。2層目色素は、一般式(I)のカチオン色素、ベタイン色素、又はノニオン色素を単独で用いる場合が好ましい。また、これと同列に好ましい2層目色素としてカチオン色素とアニオン色素を併用する場合は、いずれか一方が一般式(I)のカチオン色素または一般式(II)のアニオン色素である場

合が好ましく、さらに一般式(I)のカチオン色素と一般式(II)のアニオン色素を両方とも含むことが好ましい。2層目色素としてのカチオン性色素/アニオン性色素の比率は、好ましくは0.5~2、さらに好ましくは0.75~1.33、最も好ましくは0.9から1.11の範囲である。

【0069】本発明では一般式(I)あるいは一般式(II)で表される色素以外を添加しても構わないが、一般式(I)あるいは一般式(II)で表される色素は、好ましくは全色素添加量の50%以上、さらに好ましくは70%以上、最も好ましくは90%以上である。2層目色素はこのようにして添加することにより、2層目色素の再配列を促進しつつ、2層目色素間の相互作用を高めることができるためJ会合体形成が実現できる。

【0070】また一般式(I)または一般式(II)の色素において、1層目色素として使用する場合は、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は芳香族基が置換した塩基性核、又は3環以上縮環した塩基性核である場合が好ましい。また、2層目以上の色素として使用する場合、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は3環以上縮環した塩基性核である場合が好ましい。

【0071】ここで、塩基性核の縮環数は、例えばベンゾオキサゾール核は2であり、ナフトオキサゾール核は3である。また、ベンゾオキサゾール核がフェニル基で置換されても、縮環数は2である。3環以上縮環した塩基性核としては3環以上縮環した多環式縮環型複素環塩基性核であればいかなるものでも良いが、好ましくは3環式縮環型複素環、及び4環式縮環型複素環が挙げられる。3環式縮環型複素環として好ましくはナフト[2,3-d]オキサゾール、ナフト[1,2-d]オキサゾール、ナフト[2,1-d]オキサゾール、ナフト[2,3-d]チアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、ナフト[2,1-d]チアゾール、ナフト[2,3-d]イミダゾール、ナフト[1,2-d]イミダゾール、ナフト[2,1-d]イミダゾール、ナフト[2,3-d]セレナゾール、ナフト[1,2-d]セレナゾール、ナフト[2,1-d]セレナゾール、インドロ[5,6-d]オキサゾール、インドロ[6,5-d]オキサゾール、インドロ[2,3-d]オキサゾール、インドロ[5,6-d]チアゾール、インドロ[6,5-d]チアゾール、インドロ[2,3-d]チアゾール、ベンゾフロ[5,6-d]オキサゾール、ベンゾフロ[6,5-d]オキサゾール、ベンゾフロ[2,3-d]オキサゾール、ベンゾフロ[5,6-d]チアゾール、ベンゾフロ[6,5-d]チアゾール、ベンゾフロ[2,3-d]チアゾール、ベンゾチエノ[5,6-d]オキサゾール、ベンゾチエノ[6,5-d]オキサゾール、ベンゾチエノ[2,3-d]オキサゾール等が挙げられる。また、4環式縮環型複素環として好ましくは、アントラ[2,3-d]オキサゾール、アントラ[1,2-d]オキサゾール、アントラ[2,1-d]オキサゾール、アントラ[2,3-d]チアゾール、アントラ[1,2-d]チアゾール、フェナントロ[2,1-d]チアゾール、フェナントロ[2,3-d]イミダゾール、アントラ[1,2-d]イミダゾール、アントラ

[2,1-d] イミダゾール、アントラ[2,3-d] セレナゾール、フェナントロ[1,2-d] セレナゾール、フェナントロ[2,1-d] セレナゾール、カルバゾロ[2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ[3,2-d] オキサゾール、ジベンゾフロ[2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ[2,3-d] チアゾール、カルバゾロ[3,2-d] チアゾール、ジベンゾフロ[2,3-d] チアゾール、ベンゾフロ[5,6-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ[2,3-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ[3,2-d] オキサゾール、テトラヒドロカルバゾロ[6,7-d] オキサゾール、テトラヒドロカルバゾロ[7,6-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ[2,3-d] チアゾール、ジベンゾチエノ[3,2-d] チアゾール、テトラヒドロカルバゾロ[6,7-d] チアゾール等が挙げられる。3環以上縮環した塩基性核として更に好ましくは、ナフト[2,3-d] オキサゾール、ナフト[1,2-d] オキサゾール、ナフト[2,1-d] オキサゾール、ナフト[2,3-d] チアゾール、ナフト[1,2-d] チアゾール、ナフト[2,1-d] チアゾール、インドロ[5,6-d] オキサゾール、インドロ[6,5-d] オキサゾール、インドロ[2,3-d] オキサゾール、インドロ[5,6-d] チアゾール、インドロ[2,3-d] チアゾール、ベンゾフロ[5,6-d] オキサゾール、ベンゾフロ[6,5-d] オキサゾール、ベンゾフロ[2,3-d] オキサゾール、ベンゾフロ[5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ[2,3-d] チアゾール、アントラ[2,3-d] オキサゾール、アントラ[1,2-d] オキサゾール、アントラ[2,3-d] チアゾール、アントラ[1,2-d] チアゾール、カルバゾロ[2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ[3,2-d] オキサゾール、ジベンゾフロ[2,3-d] オキサゾール、ジベンゾフロ[3,2-d] オキサゾール、カルバゾロ[2,3-d] チアゾール、カルバゾロ[3,2-d] チアゾール、ジベンゾフロ[2,3-d] チアゾール、ジベンゾフロ[3,2-d] チアゾール、ジベンゾチエノ[2,3-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ[3,2-d] オキサゾール、が挙げられ、特に好ましくは、ナフト[2,3-d] オキサゾール、ナフト[1,2-d] オキサゾール、ナフト[2,3-d] チアゾール、インドロ[5,6-d] オキサゾール、インドロ[6,5-d] オキサゾール、インドロ[5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ[5,6-d] オキサゾール、ベンゾフロ[5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ[2,3-d] チアゾール、ベンゾチエノ[5,6-d] オキサゾール、カルバゾロ[2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ[3,2-d] オキサゾール、ジベンゾフロ[2,3-d] オキサゾール、ジベンゾフロ[3,2-d] オキサゾール、カルバゾロ[2,3-d] チアゾール、カルバゾロ[3,2-d] チアゾール、ジベンゾフロ[2,3-d] チアゾール、ジベンゾチエノ[2,3-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ[3,2-d] オキサゾールである。

【0072】以下、一般式(I) (I-1,2,3を含む)、および(II) (II-1,2,3を含む)で表されるメチン

化合物について詳細に述べる。

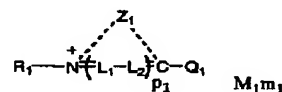
【0073】一般式(I)及び(II)中、 $Q_1$ 及び $Q_2$ はメチン色素を形成するのに必要な基を表す。 $Q_1$ 及び $Q_2$ により、いかなるメチン色素を形成することも可能であるが、前述の色素発色団の例として示したメチン色素が挙げられる。

【0074】好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロボーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32~36頁記載の一般式、および米国特許5,747,236号第30~34頁記載の一般式が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21~22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、 $n_{12}$ 、 $n_{15}$ 、 $n_{17}$ 、 $n_{18}$ の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下)が挙げられる。また、一般式(I)及び(II)において、 $Q_1$ 及び $Q_2$ によりシアニン色素、ロダシアニン色素が形成される場合などは、下記のような共鳴式で表現することも可能である。

一般式(I)

【0075】

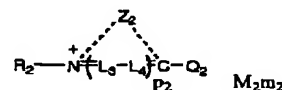
【化9】



【0076】一般式(II)

【0077】

【化10】



【0078】一般式(I)、および(II)中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_6$ 、 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_9$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、および $Z_{14}$ は含窒素複素環、好ましくは5又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。環としては、芳香族環、又は非芳香族環いずれでも良い。好ましくは芳香族環であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素芳香族環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素芳香族環が挙げられる。

【0079】含窒素複素環としてはチアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核(例えば3,3-ジメチルインドレニン)、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ビリジン核、4-ビリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ビリジン核などを挙げることができるが、好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核(例えば3,3-ジメチルインドレニン)、ベンゾイミダゾール核、2-ビリジン核、4-ビリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3,3-ジアルキルインドレニン核(例えば3,3-ジメチルインドレニン)、ベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核であり、最も好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。

【0080】これらの含窒素複素環上の置換基をVとすると、Vで示される置換基としては特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基(ヘテロ環基と言っても良い)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、ア

リールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。更に詳しくは、Vは、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基(直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビスシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。)、アルケニル基[直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビスシクロアルケニル基(置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。)、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フ

リル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリーロキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシロキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリーロカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ビバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N、N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N、N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、tert-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリーロキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリーロカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ビバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3、4、5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から3

0の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N、N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2、3、5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-オキシデシルオキシプロピル)スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチル

スルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアシルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ビパロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ビリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、を表わす。また、環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わせられて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、フェナントレン環、

フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ビロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ビリジン環、ピラジン環、ビリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、キノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)が縮合した構造をとることもできる。

【0081】上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0082】置換基として好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、芳香環縮合、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基である。

【0083】 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_7$ 、 $Z_9$ 、 $Z_{10}$ 、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{14}$ 、及び $Z_{15}$ 上の置換基Vとしてさらに好ましくは芳香族基、芳香環縮合である。

【0084】 $Z_6$ と $Z_6'$ と $(N-R_6)q_1$ 、および $Z_{13}$ と $Z_{13}'$ と $(N-R_{13})q_2$ はそれぞれ一緒になって、複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表わす。複素環(好ましくは5又は6員の複素環)としてはいかなるものでも良いが、酸性核が好ましい。次に、酸性核及び非環式の酸性末端基について説明する。酸性核及び非環式の酸性末端基は、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核及び非環式の酸性末端基の形をとることもできる。好ましい形において $Z_6$ 、 $Z_{13}$ はチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、さらに好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基である。 $Z_6'$ 、 $Z_{13}'$ は酸性核及び非環式の酸性末端基を形成するために必要な残りの原子群を表す。非環式の酸性末端基を形成する場合は、好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基などである。

【0085】 $q_1$ 、 $q_2$ は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0086】ここでいう酸性核及び非環式の酸性末端基は、例えばジェイムス(James)編「ザ・セオリー

・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process)第4版、マクミラン出版社、1977年、198~200頁に記載されている。ここでは、非環式の酸性末端基とは、酸性すなわち電子受容性の末端基のうち、環を形成しないものを意味することとする。酸性核及び非環式の酸性末端基は、具体的には、米国特許第3,567,719号、第3,575,869号、第3,804,634号、第3,837,862号、第4,002,480号、第4,925,777号、特開平3-167546号、米国特許第5,994,051号、米国特許5,747,236号などに記載されているものが挙げられる。

【0087】酸性核は、炭素、窒素、及び／又はカルコゲン(典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル)原子からなる複素環(好ましくは5員又は6員の含窒素複素環)を形成するとき好ましく、さらに好ましくは炭素、窒素、及び／又はカルコゲン(典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル)原子からなる5員又は6員の含窒素複素環を形成するときである。具体的には、例えば次の核が挙げられる。

【0088】2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2,5-ジオン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジオキササン-4,6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2,4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1,3-ジオン、ピラゾロ[1,5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1,5-a]ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2,4-ジオン、3-オキソ-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフエン-1,1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフエン-1,1-ジオキサイドの核。

【0089】さらに、これらの核を形成しているカルボニル基もしくはチオカルボニル基を、酸性核の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核、及

び、非環式の酸性末端基の原料となるケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。

【0090】これらの酸性核、及び非環式の酸性末端基には、前述の置換基Vで示した置換基又は環が、置換していても、縮環していても良い。

【0091】Z、とZ'、と(N-R<sub>6</sub>)q<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、とZ<sub>1</sub>'、と(N-R<sub>11</sub>)q<sub>2</sub>、として好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸である。

【0092】Z、とZ'、と(N-R<sub>6</sub>)q<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、とZ<sub>1</sub>'、と(N-R<sub>11</sub>)q<sub>2</sub>、によって形成される複素環としては、前述のZ、とZ'、と(N-R<sub>6</sub>)q<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、とZ<sub>1</sub>'、と(N-R<sub>11</sub>)q<sub>2</sub>の複素環の説明で述べたものと同じものが挙げられる。好ましくは前述のZ、とZ'、と(N-R<sub>6</sub>)q<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、とZ<sub>1</sub>'、と(N-R<sub>11</sub>)q<sub>2</sub>の複素環の説明で述べた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0093】さらに好ましくは、前述のZ、とZ'、と(N-R<sub>6</sub>)q<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、とZ<sub>1</sub>'、と(N-R<sub>11</sub>)q<sub>2</sub>の具体的として挙げた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、

【0094】さらに好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、最も好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0095】q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0096】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、およびR<sub>16</sub>はアルキル基、アリール基、及び複素環基であるが、具体的には、例えば、炭素原子1から1

8、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば置換基として前述のVが置換したアルキル基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-（1-ナフトキシ）エチル）、アルコシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN、N-ジメチルスルファモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルリル）、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基）、アシルカルバモイルアルキル基（例えばアセチルカルバモイルメチル基）、アシルスルファモイルアルキル基（例えばアセチルスルファモイルメチル基）、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基（例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基（例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基（例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ビリ

ジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ビリダジル、2-ビリミジル、3-ピラジル、2-（1,3,5-トリアゾリル）、3-（1,2,4-トリアゾリル）、5-テトラゾリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基（例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ビリジル基などが挙げられる。）が挙げられる。

【0097】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ として好ましくは、芳香族環を有する基である。芳香族環としては、炭化水素芳香族環、複素芳香族環が挙げられ、これらは、さらに炭化水素芳香族環、及び複素芳香族環同士が縮合した多環縮合環、又は芳香族炭化水素環と芳香族複素環が組み合わされた多環縮合環であっても良く、前述の置換基V等で置換されていても良い。芳香族環として好ましくは、前述の芳香族基の説明で芳香族環の例として示したものが挙げられる。

【0098】また、芳香族環を有する基は、 $-Lb-A_1$ で表わすことができる。ここで、 $Lb$ は単結合を表わすか、または連結基である。 $A_1$ は、芳香族基を表わす。 $Lb$ の連結基として好ましくは、前述の $La$ などで説明した連結基が挙げられる。 $A_1$ の芳香族基として好ましくは、前述の芳香族基の例として挙げたものである。

【0099】好ましくは、炭化水素芳香族環を有するアルキル基として、アラルキル基（例えば、ベンジル、2-フェニルエチル、ナフチルメチル、2-（4-ビフェニル）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば、2-フェノキシエチル、2-（1-ナフトキシ）エチル、2-（4-ビフェニロキシ）エチル、2-（o、mあるいはp-ハロフェノキシ）エチル、2-（o、mあるいはp-メトキシフェノキシ）エチル）、アリーロシカルボニルアルキル基（3-フェノキシカルボニルプロピル、2-（1-ナフトキシカルボニル）エチル）などが挙げられる。また、複素芳香族環を有するアルキル基として例えば、2-（2-ビリジル）エチル、2-（4-ビリジル）エチル、2-（2-フリル）エチル、2-（2-チエニル）エチル、2-（2-ビリジルメトキシ）エチルが挙げられる。炭化水素芳香族基としては4-メトキシフェニル、フェニル、ナフチル、ビフェニルなどが挙げられる。複素芳香族基としては、2-チエニル基、4-クロロ-2-チエニル、2-ビリジル、3-ピラゾリルなどが挙げられる。

【0100】さらに好ましくは上述の置換もしくは無置換の炭化水素芳香族環、又は複素芳香族環を有するアルキル基である。特に好ましくは、上述の置換もしくは無置換の炭化水素芳香族環を有するアルキル基である。

【0101】 $R_1$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ , 及び  $R_{16}$  として好ましくは、芳香族環を有する基である。 $R_{10}$ ,  $R_{11}$  の両方、及び  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  のうち少なくとも1つ、及び  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  のうち少なくとも1つはアニオン性の置換基を持つ。また、 $R_2$  はアニオン性の置換基を持つ場合が好ましい。芳香族環としては、炭化水素芳香族環、複素芳香族環が挙げられ、これらは、さらに炭化水素芳香族環、及び複素芳香族環同士が縮合した多環縮合環、又は芳香族炭化水素環と芳香族複素環が組み合わされた多環縮合環であっても良く、前述の置換基V等で置換されている場合も良い。芳香族環として好ましくは、前述の芳香族基の説明で芳香族環の例として示したものが挙げられる。

【0102】また、芳香族環を有する基は、 $-Lc-A_2$  で表わすことができる。ここで、 $Lc$  は単結合を表わすか、または連結基である。 $A_2$  は、芳香族基を表わす。 $Lc$  の連結基として好ましくは、前述の  $La$  などで説明した連結基が挙げられる。 $A_2$  の芳香族基として好ましくは、前述の芳香族基の例として挙げたものである。 $Lc$ 、又は  $A_2$  には、少なくとも1つのアニオン性置換基が置換している場合が好ましい。

【0103】好ましくは、炭化水素芳香族環を有するアルキル基として、スルホ基、リン酸基、及またはカルボキシル基が置換したアラルキル基（例えば、2-スルホベンジル、4-スルホベンジル、4-スルホフェネチル、3-フェニル-3-スルホプロピル、3-フェニル-2-スルホプロピル、4, 4-ジフェニル-3-スルホプロピル、2-(4'-スルホ-4-ビフェニル)エチル、4-ホスホベンジル）、スルホ基、リン酸基、及またはカルボキシル基が置換したアリーロキシカルボニルアルキル基（3-スルホフェノキシカルボニルプロピル）、スルホ基、リン酸基、及またはカルボキシル基が置換したアリーロキシアルキル基（例えば、2-(4-スルホフェノキシ)エチル、2-(2-ホスホフェノキシ)エチル、4, 4-ジフェノキシ-3-スルホプロピル）、などが挙げられる。また、複素芳香族環を有するアルキル基としては、3-(2-ピリジル)-3-スルホプロピル、3-(2-フリル)-3-スルホプロピル、2-(2-チエニル)-2-スルホプロピルなどが挙げられる。炭化水素芳香族基としてはスルホ基、リン酸基、及またはカルボキシル基が置換したアリール基（例えば、4-スルホフェニル、4-スルホナフチル）、複素芳香族基としては、スルホ基、リン酸基、及またはカルボキシル基が置換した複素環基（例えば、4-スルホ-2-チエニル基、4-スルホ-2-ピリジル基）などが挙げられる。

【0104】さらに好ましくは、上述のスルホ基、リン酸基、及またはカルボキシル基が置換した炭化水素芳香族環、又は複素芳香族環を有するアルキル基であり、特に好ましくは上述のスルホ基、リン酸基、及またはカル

ボキシル基が置換した炭化水素芳香族環を有するアルキル基である。最も好ましくは、2-スルホベンジル、4-スルホベンジル、4-スルホフェネチル、3-フェニル-3-スルホプロピル、4-フェニル-4-スルホプロピルである。

【0105】 $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$ ,  $L_8$ ,  $L_9$ ,  $L_{10}$ ,  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{13}$ ,  $L_{14}$ ,  $L_{15}$ ,  $L_{16}$ ,  $L_{17}$ ,  $L_{18}$ ,  $L_{19}$ ,  $L_{20}$ ,  $L_{21}$ ,  $L_{22}$ ,  $L_{23}$ ,  $L_{24}$ ,  $L_{25}$ ,  $L_{26}$ ,  $L_{27}$ ,  $L_{28}$ ,  $L_{29}$ ,  $L_{30}$ ,  $L_{31}$ ,  $L_{32}$ ,  $L_{33}$ ,  $L_{34}$ ,  $L_{35}$ ,  $L_{36}$ ,  $L_{37}$ ,  $L_{38}$ ,  $L_{39}$ ,  $L_{40}$ ,  $L_{41}$ ,  $L_{42}$ ,  $L_{43}$ , および  $L_{44}$  はそれぞれ独立にメチン基を表す。 $L_1 \sim L_{44}$  で表されるメチン基は置換基を有していても良く、置換基としては前述のVが挙げられる。例えば置換又は無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、特に好ましくは炭素数1から5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル）、置換または無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10のアリール基（例えばフェニル、o-カルボキシフェニル）、置換または無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、更に好ましくは炭素数6から10の複素環基（例えばN、N-ジメチルバルビツール酸基）、ハロゲン原子、（例えば塩素、臭素、フッ素）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から10のアミノ基（例えばメチルアミノ、N、N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ）などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは  $Z_1 \sim Z_{11}$ ,  $R_1 \sim R_{15}$  と共に環を形成することもできる。

【0106】 $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_{10}$ ,  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{13}$ ,  $L_{16}$ ,  $L_{17}$ ,  $L_{23}$ ,  $L_{24}$ ,  $L_{25}$ ,  $L_{26}$ ,  $L_{30}$ ,  $L_{31}$ ,  $L_{32}$ ,  $L_{33}$ ,  $L_{36}$ ,  $L_{37}$ ,  $L_{43}$ , および  $L_{44}$  として好ましくは、無置換メチン基である。

【0107】 $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$ ,  $n_6$ ,  $n_7$ , および  $n_8$  はそれぞれ独立に0、1、2、3または4を表す。好ましくは0、1、2、3であり、更に好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。 $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_5$ ,  $n_6$ ,  $n_7$ , および  $n_8$  が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0108】 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 、 $p_4$ 、 $p_5$ 、 $p_6$ 、 $p_7$ 、 $p_8$ 、 $p_9$ 、 $p_{10}$ 、および $p_{11}$ はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0109】 $M_1$ 、 $M_2$ は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン( $H^+$ )、アルカリ金属イオン(例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン(例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1, 3-ベンゼンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレ

※ンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 $CO_2^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ は、対イオンとして水素イオンを持つときは $CO_2H$ 、 $SO_3H$ と表記することも可能である。

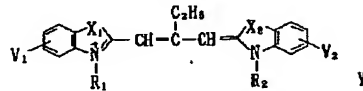
【0110】 $m_1$ 、 $m_2$ は電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、好ましくは0~4の数であり、さらに好ましくは0~1の数であり、分子内で塩を形成する場合には0である。

【0111】次に、発明の実施の形態の説明で詳細に述べた、特に好ましい技術で使われる色素の具体例だけを以下に示す。もちろん、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0112】本発明の一般式(1)(下位概念構造を含む)で表される化合物の具体例。

【0113】

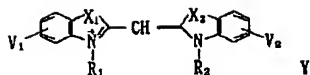
【化11】



	$X_1$	$X_2$	$V_1$	$V_2$	$R_1$	$R_2$	$Y$
D-1	0	0	5-Ph	5'-Ph			
D-2	"	"	"	"			$Br^-$
D-3	"	S	"	"	"	"	
D-4	"	"	"	"			$Br^-$
D-5	"	0	4,5-Benzo	4',5'-Benzo			
D-6	"	"	5,6-Benzo	5',6'-Benzo			"
D-7	"	"	"	"			"
D-8	"	"			"	"	"
D-9	"	"	"	"			"
D-10	"	"			"	"	"
D-11	S	S	5-Ph	5'-Ph	"	"	"
D-12	"	"	5-Cl	5'-Cl			"
D-13	"	"	5,6-Benzo	5',6'-Benzo	"	"	"

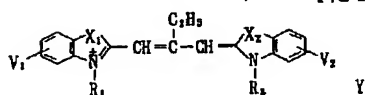
【0114】

【化12】



	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y
D-14	S	S	5-Ph	5-Ph			
D-15	"	"	5-Ph	5-Ph			"
D-16	"	"	5,6-Benzo	5',6'-Benzo			"
D-17	"	O	"	"			"
D-18	O	"	"	"	"	"	"
D-19	S	S	5,6-Benzo	5',6'-Benzo			"
D-20	"	"			"	"	"

【0115】本発明の一般式(II) (下位概念構造を含む) で表される化合物の具体例。 \* 【0116】

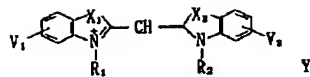


	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y
D-21	O	O	5-Ph	5'-Ph			Na <sup>+</sup>
D-22	"	"	"	"			"
D-23	"	S	"	"	"	"	H <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
D-24	S	"	"	"	"	"	"
D-25	"	"	"	"			"
D-26	O	O	5,6-Benzo	5',6'-Benzo	"	"	"
D-27	"	"	4,5-Benzo	"	"	"	"
D-28	"	"	5,6-Benzo	5',6'-Benzo			"
D-29	"	"					"
D-30	S	S	5-Cl	5'-Cl	"	"	"

【0117】

【化14】

41



42

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Y
D-31	S	S	5-Ph	5-Ph			Na <sup>+</sup>
D-32	"	"	5,6-Benzo	5',6'-Benzo			"
D-33	"	O	"	"	"	"	"
D-34	O	"	"	"	"	"	"
D-35	S	"	5,6-Benzo	5-Ph			"

【0118】本発明の色素は、エフ・エム・ハーマー (F.M.Harmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズーシアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー (D.M.Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズースペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、及び上述した特許・文献 (具体例の説明のために引用したもの) などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0119】本発明において、本発明の増感色素だけでなく、本発明以外の他の増感色素を用いたり、併用しても良い。用いられる色素として、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー (F.M.Harmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズーシアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー (D.M.S

turmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズースペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素としては、米国特許第5,994,051号第32〜44頁記載、及び米国特許第5,747,236号第30〜39頁記載の一般式、及び具体例で示された増感色素が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21〜22欄の (XI)、(XII)、(XIII) に示されているもの (ただし、n12、n15、n17、n18 の数は限定せず、0以上の整数 (好ましくは4以下) とする。) が挙げられる。

【0120】これらの増感色素は1種用いても良いが、2種以上用いても良く、増感色素の組み合わせは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,303,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-49336号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号などに記載されている。

【0121】増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んで良い。

【0122】本発明における分光増感において有用な強色増感剤 (例えば、ピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル

50

化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩)、及び強色増感剤と増感色素の組み合わせは、例えば米国特許3,511,664号、同3,615,613号、同3,615,632号、同3,615,641号、同4,596,767号、同4,945,038号、同4,965,182号、同4,965,182号、同2,933,390号、同3,635,721号、同3,743,510号、同3,617,295号、同3,635,721号等に記載されており、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0123】本発明の増感色素(また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様)を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び/または脱塩後から化学熱成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等に開示されているように、化学熱成の直前または工程中の時期、化学熱成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば、粒子形成工程中と化学熱成工程中または化学熱成完了後とに分けたり、化学熱成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0124】本発明の増感色素(また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様)の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2~1.3 $\mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ モルの添加量がより好ましい。但し、前述したように本発明の増感色素を多層吸着させる場合は、多層吸着するのに必要な量を添加する。

【0125】本発明において、増感色素以外のハロゲン化銀吸着性化合物(ハロゲン化銀粒子に吸着する写真性有用化合物)としては、被り防止剤、安定化剤、造核剤等が挙げられる。被り防止剤、安定化剤については、例えばリサーチディスクロージャー誌(Research Disclosure)176巻アイテム17643(RD17643)、同187巻アイテム18716(RD18716)

および同308巻アイテム308119(RD308119)に記載の化合物を用いることができる。また、造核剤としては、例えば米国特許2,563,785、同2,588,982に記載されたヒドラジン類、米国特許3,227,552に記載されたヒドラジド類、ヒドラゾン類、英国特許1,283,835、特開昭52-69613、同55-138742号、同60-11837号、同62-210451号、同62-291637号、米国特許3,615,515、同3,719,494、同3,734,738、同4,094,683、同4,115,122、同4306016、同4471044等に記載された複素環4級塩化合物、米国特許3,718,470に記載された、造核作用のある置換基を色素分子中に有する増感色素、米国特許4,030,925、同4,031,127、同4,245,037、同4,255,511、同4,266,013、同4,276,364、英国特許2,012,443等に記載されたチオ尿素結合型アシルヒドラジン系化合物、及び米国特許4,080,270、同4,278,748、英国特許2,011,391B等に記載されたチオアミド環やトリアゾール、テトラゾール等のヘテロ環基を吸着基として結合したシアルヒドラジン系化合物等が用いられる。

【0126】本発明において好ましい写真性有用化合物は、チアゾールやベンゾトリアゾール等の含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物、チオエーテル化合物、スルフィン酸化合物、チオスルホン酸化合物、チオアミド化合物、尿素化合物、セレノ尿素化合物およびチオ尿素化合物であり、特に好ましくは含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物、チオエーテル化合物およびチオ尿素化合物であり、特に好ましくは含窒素ヘテロ環化合物である。

【0127】本発明において感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最外表面のハロゲン組成が0.1mol%以上、さらに好ましくは1mol%以上、特に好ましくは5mol%以上のヨードを含むことによりより強固な多層吸着構造が構築できる。粒子サイズ分布は、広くても狭くてもいずれでもよいが、狭い方がよりこのまじい。写真乳剤のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的(regular)な結晶体を有するもの、また球状、板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、高次の面(hkl)面をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合からなってもよいが、好ましくは平板状粒子であり、平板状粒子については下記に詳細に記述する。高次の面を持つ粒子についてはJournal of Imaging Science誌、第30巻(1986年)の247頁から254頁を参照することができる。また、本発明に

用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、上記のハロゲン化銀粒子を単独または複数混合して含有していても良い。ハロゲン化銀粒子は、内部と表層が異なる相をもっている、接合構造を有するような多相構造であっても、粒子表面に局在相を有するものであっても、あるいは粒子全体が均一な相から成っていても良い。またそれらが混在していてもよい。これら各種の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。

【0128】本発明では、ハロゲン組成が塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ素臭化銀、塩ヨウ素臭化銀、ヨウ素塩化銀の平板ハロゲン化銀粒子が好ましく使用される。平板粒子は、(100)又は(111)かの主表面を持つものが好ましい。(111)主表面を有する平板粒子、以下これを(111)平板と呼ぶ、は普通三角形か六角形の面をもつ。一般的には分布がより均一になれば、より六角形の面を持つ平板粒子の比率が高くなる。六角形の単分散平板に関しては特公平5-61205に記載されている。

【0129】(100)面を主表面に持つ平板状粒子、以下(100)平板と呼ぶ、は長方形または正方形の形も持つ。この乳剤においては針状粒子より、隣接辺比が5:1未満の粒子が平板粒子と呼ばれる。塩化銀或いは塩化銀を多く含む平板粒子においては、(100)平板粒子は本来(111)平板に比べて主表面の安定性が高い。(111)平板の場合は、(111)主表面を安定化させる事が必要であるが、それに関しては特開平9-80660号、特開平9-80656号、米国特許第5298388号に記載されている。

【0130】本発明において用いられる塩化銀或いは塩化銀の含有率の高い(111)平板に関しては下記の特許に開示されている。米国特許第4414306号、米国特許第4400463号、米国特許第4713323号、米国特許第4783398号、米国特許第4962491号、米国特許第4983508号、米国特許第4804621号、米国特許第5389509号、米国特許第5217858号、米国特許第5460934号。

【0131】本発明に用いられる高臭化銀(111)平板粒子に関しては下記の特許に記載されている。米国特許第4425425号、米国特許第4425426号、米国特許第443426号、米国特許第4439520号、米国特許第4414310号、米国特許第4433048号、米国特許第4647528号、米国特許第4665012号、米国特許第4672027号、米国特許第4678745号、米国特許第4684607号、米国特許第4593964号、米国特許第4722886号、米国特許第4722886号、米国特許第4755617号、米国特許第4755456号、米国特許第4806461号、米国特許第4801522号、米国特許第4835322号、米国特許第4839268号、

米国特許第4914014号、米国特許第4962015号、米国特許第4977074号、米国特許第4985350号、米国特許第5061609号、米国特許第5061616号、米国特許第5068173号、米国特許第5132203号、米国特許第5272048号、米国特許第5334469号、米国特許第5334495号、米国特許第5358840号、米国特許第5372927号。

【0132】本発明に用いられる(100)平板に関しては、下記の特許に記載されている。米国特許第4386156号、米国特許第5275930号、米国特許第5292632号、米国特許第5314798号、米国特許第5320938号、米国特許第5319635号、米国特許第5356764号、欧州特許第569971号、欧州特許第737887号、特開平6-308648号、特開平9-5911号。

【0133】本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、本発明に開示する増感色素を吸着せしめた、より表面積/体積比の高い平板状ハロゲン化銀粒子が好ましく、アスペクト比は2以上(好ましくは100以下)、好ましくは5以上80以下、より好ましくは8以上80以下のハロゲン化銀粒子が全ハロゲン化銀粒子の50%(面積)以上存在する乳剤であり、平板状粒子の厚さは、0.2μm未満が好ましく、より好ましくは0.1μm未満、更に好ましくは0.07μm未満である。この様な高アスペクト比で且つ薄い平板粒子を調製する為に下記が適用される。本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%(個数)を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

【0134】50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0135】本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0136】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル

酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5°C〜50°Cの範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2〜10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3〜8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5〜10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0137】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 $\text{CdBr}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CN})_6$ が挙げられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0138】金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{NaBr}$ ）を

添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 $\text{AgNO}_3$ ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$ ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0139】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0140】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977)67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008;リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年8月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg 5〜10、pH5〜8および温度30〜80°Cにおいて硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネー

ト、硫化金、金セレン化物のような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX$ 、または $R_2PdX_2$ で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0141】具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、または $K_2PdBr_4$ が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。硫黄増感剤として、ハイボ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は $1 \times 10^{-3}$ から $5 \times 10^{-7}$ である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は $5 \times 10^{-3}$ から $1 \times 10^{-6}$ である。本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-7}$ モルである。本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素）、セレンケトン類、セレンアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0142】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後かつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg 1~7の低pAgの雰囲気中で成長あるいは熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれ

るpH8~11の高pHの雰囲気中で成長あるいは熱成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モルの範囲が適当である。還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0143】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微細な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $NaBO_3 \cdot H_2O$ 、 $3H_2O$ 、 $2NaCO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Na_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ 、 $2Na_2SO_4 \cdot H_2O$ 、 $2H_2O$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $K_2S_2O_8$ 、 $K_2C_2O_8$ 、 $K_2P_2O_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $K_2[Ti(O_2)_2C_2O_4] \cdot 3H_2O$ 、 $4K_2SO_4 \cdot Ti(O_2)_2OH \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2[VO(O_2)(C_2H_5)_2] \cdot 6H_2O$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $KMnO_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $K_2Cr_2O_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0144】また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシニイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0145】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0146】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、前記の\*

添加剤種類	RD17643
1 化学増感剤	23頁
2 感度上昇剤	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4 増白剤	24頁
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁
7 ステイン防止剤	25頁右欄
8 色素画像安定剤	25頁
9 硬膜剤	26頁
10 バインダー	26頁
11 可塑剤、潤滑剤	27頁
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
13 スタチック 防止剤	27頁
14 マット剤	

【0151】本発明に用いる感光材料がカラー写真感光材料の場合には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。本発明に使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げるることができる。本発明は、カラーデュープ用フ

\* ハロゲン化銀吸着性化合物以外の種々の化合物をも含有させることができる。

【0147】本発明で得られるハロゲン化銀乳剤を用いて製造される感光材料は、ハロゲン化銀写真感光材料であれば、いずれでもよく、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料等、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【0148】本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0149】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0150】

RD18716	RD308119
648 頁右欄	996 頁
同 上	
648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998 右
647 頁右欄	998 右
649 頁右欄	998 右～1000右
649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
650 左～右欄	1002右
651 頁左欄	1002右
同 上	1004右～1005左
650 頁右欄	1003右～1004右
同 上	1006左～1006右
同 上	1005左～1006左
同 上	1006右～1007左
	1008左～1009左

ィルムにも特に好ましく使用できる。

【0152】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0153】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651頁左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。

【0154】また、本発明のハロゲン化銀感光材料は、熱現像感光材料にも適用できる。

【0155】また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、レンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0156】本発明は拡散転写感光材例えば、カラー拡散転写写真フィルムユニットにも好ましく用いることが出来る。

【0157】

【実施例】次に本発明をより詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0158】実施例1

(種乳剤aの調製) KBr 0.017g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン0.4gを含む水溶液1164mlを35℃に保ち攪拌した。AgNO<sub>3</sub> (1.6g) 水溶液とKBr水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン(2.1g)水溶液をトリプルジェット法で48秒間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して13mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-66mVとした後、60℃に昇温した。平均分子量100000のコハク化ゼラチン21gを添加した後、NaCl (5.1g) 水溶液を添加した。AgNO<sub>3</sub> (206.3g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-44mVに保った。脱塩した後、平均分子量100000のコハク化ゼラチンを加え、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円相当直径1.46μm、円相当直径の変動係数28%、平均厚み0.046μm、平均アスペクト比32の平板粒子であった。

【0159】(コアの形成) 上記種乳剤aを134g、KBr 1.9g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mlを75℃に保ち攪拌した。AgNO<sub>3</sub> (43.9g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。

【0160】(第1シェルの形成) 上記コア粒子の形成後、AgNO<sub>3</sub> (43.9g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。

【0161】(第2シェルの形成) 上記第1シェルの形成後、AgNO<sub>3</sub> (42.6g) 水溶液とKBr水溶液

と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して17分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。その後、55℃に降温した。

【0162】(第3シェルの形成) 上記第2シェルの形成後、銀電位を-55mVに調整し、AgNO<sub>3</sub> (7.1g) 水溶液とKI (6.9g) 水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して5分間に渡って添加した。

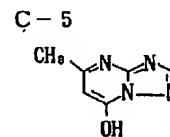
【0163】(第4シェルの形成) 上記第3シェルの形成後、AgNO<sub>3</sub> (66.4g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。途中で6塩化イリジウムカリウムと黄血塩を添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して30mVに保った。通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整した。この乳剤を乳剤bとした。乳剤bは平均円相当径3.3μm、円相当径の変動係数21%、平均厚み0.090μm、平均アスペクト比37の平板粒子であった。また、全投影面積の70%以上が円相当径3.3μm以上で厚み0.090μm以下の平板粒子により占められていた。色素占有面積を80Å<sup>2</sup>としたときの1層飽和被覆量は1.45×10<sup>-3</sup>mol/mol Agであった。

【0164】比較例1

乳剤bを56℃に昇温し、D-1を2.4×10<sup>-4</sup>mol/mol AgとD-4を9.6×10<sup>-4</sup>mol/mol Ag添加した後、C-5、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。さらにD-1を2.5×10<sup>-4</sup>mol/mol Ag添加して60分間攪拌した。ただし、D-1、およびD-4はメタノール溶液で乳剤bへ添加された。

【0165】

【化15】



【0166】比較例2

乳剤bを56℃に昇温し、D-1を2.4×10<sup>-4</sup>mol/mol AgとD-4を9.6×10<sup>-4</sup>mol/mol Ag添加した後、C-5、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。さらにD-1を2.5×10<sup>-4</sup>mol/mol Ag添加して10分間攪拌した。その後D-6を2.0×10<sup>-3</sup>mol/mol Ag添加してさらに60分間攪拌した。ただしD-1、D-2、およびD-6はメタノール溶液として乳剤

bへ添加された。

### 比較例3

乳剤bを56℃に昇温し、D-1を $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ とD-4を $9.6 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加した後、C-5、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。さらにD-1を $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加して60分間攪拌した。D-1、およびD-4はフェノキシエタノール油滴分散物として乳剤bへ添加された。

### 本発明1

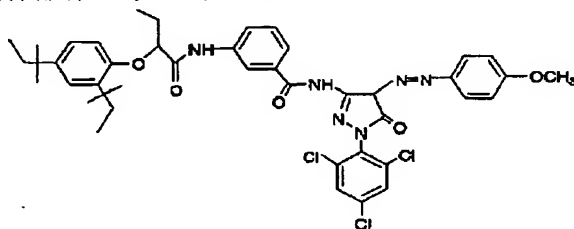
乳剤bを56℃に昇温し、D-1を $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ とD-4を $9.6 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加した後、C-5、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。さらにD-1を $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加して10分間攪拌した。その後D-6を $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加してさらに60分間攪拌した。D-1、D-6

\* 2、およびD-6は、フェノキシエタノール油滴分散物として乳剤bへ添加された。増感色素のフェノキシエタノール油滴分散物は以下の方法で製造された。すなわち、増感色素0.4 gをフェノキシエタノール5 mlに溶解し、蒸留水45 mlを加えた溶液を50℃の条件下でデソルバーを用い12000 rpmで20分間攪拌した。得られた水中油滴分散物にゼラチン水溶液50 mlを加えて、増感色素のフェノキシエタノール油滴分散物を得た。

【0167】増感色素を添加して得られた乳剤の光吸収強度を測定した。また、この乳剤の温度を40℃に保持して、さらにカプラー油滴分散物を添加してから1時間後の光吸収強度を測定した。カプラー油滴分散物は以下の方法で製造した。カプラー、高沸点有機溶媒、界面活性剤、低沸点有機溶媒、およびその他の添加剤の溶媒と、ゼラチンの水溶液を混合し、かくはん、乳化分散させ、蒸発により低沸点有機溶媒を除去することにより製造した。用いたカプラーの化学式を以下に示した。

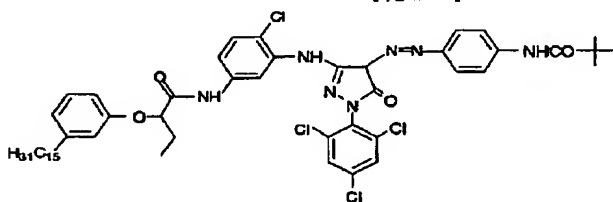
【0168】

【化16】



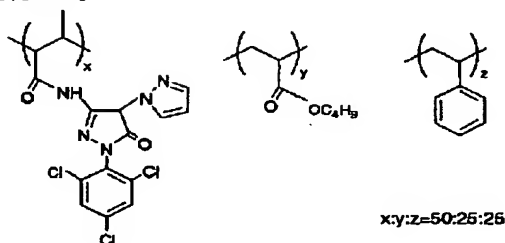
【0169】

※ ※ 【化17】



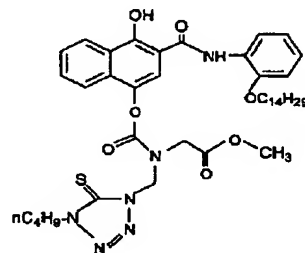
【0170】

【化18】



【0171】

【化19】



【0172】単位面積当たりの光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツアイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透

過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径1  $\mu\text{m}$ の円形アパチャー部であり、粒子の輪郭にアパチャー部が重ならないように位置を調整して14000  $\text{cm}^{-1}$  (714 nm) から28000  $\text{cm}^{-1}$  (357 nm) までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、 $1-T$  (透過率)  $-R$  (反射率) を吸収率Aとして吸収スペクトルを求めた。ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A'とし、 $-\text{Log}(1-A')$ を10波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) に対して積分した値を1/2にして単位\*

表1

	乳剤の光吸収強度 <sup>1)</sup>	
	カプラー油滴分散物添加前	カプラー油滴分散物添加後
比較例1(メタノール添加)	92	89
比較例2(メタノール添加)	213	138
比較例3(分散物添加)	90	88
本発明1(分散物添加)	208	196

1) 200粒子の平均の光吸収強度。

【0175】増感色素を油滴分散物で添加することによって、多層吸着系のカプラー油滴分散物に対する安定性が著しく向上することがわかった。

【0176】比較例1、2、3、および本発明1のように増感色素を添加して得られた乳剤にゼラチン硬膜剤、及び塗布助剤を添加し、塗布銀量が3.0  $\text{g-Ag/m}^2$  になるように、セルロースアセテートフィルム支持体上に、ゼラチン保護層とともに同時塗布して、それぞれ試料101、102、103、または104とした。また、比較例1、2、3、または本発明1のように増感色素を添加して得られた乳剤に、前に述べたカプラー油滴分散物を添加して1時間が経過した後の乳剤を上と同様に塗布して得られた試料を、それぞれ試料105、106、107、および108とした。得られたフィルムの吸収強度を日立製分光高度計U3500により測定した。14000  $\text{cm}^{-1}$  (714 nm) から28000  $\text{cm}^{-1}$  (357 nm) までの波数領域において吸収率Aとして吸収スペクトルを求め、ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A'とし、 $-\text{Log}(1-A')$ を波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) に対して積分した値を塗布フィルムの光吸収強度とした。得られたフィルムをタングステン電球 (色温度2854 K) に対して連続ウェッジ色フィルターを通して1秒間露光した。色フィルターとして色素側を励起するマイナス青露光用の富士ゼラチンフィルターSC-50 (富士フィルム (株) 製) を用いて500 nm以下の光を遮断し、試料に照射した。露光した試料は、下記の表面現像液MAA-1を用いて20℃で10分間現像した。

【0177】表面現像液MAA-1処方

メトール 2.5 g  
L-アスコルビン酸 10 g

\* 表面積あたりの光吸収強度とした。積分範囲は14000  $\text{cm}^{-1}$  から28000  $\text{cm}^{-1}$  までである。この際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は8 Vとした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は2 nm、スリット幅を2.5 nmに設定した。200粒子について光吸収強度を求めた。

【0173】結果を表1に示した。

【0174】

【表1】

ナボックス (富士フィルム (株)) 35 g  
臭化カリウム 1 g  
水を加えて 1リットル  
pH 9.8

【0178】現像後、20℃において以下の定着液で定着を行った。

定着液処方

チオ硫酸アンモニウム 170 g  
亜硫酸ナトリウム (無水) 15 g  
硼酸 7 g  
氷酢酸 15 ml  
カリ明ばん 20 g  
エチレンジアミン四酢酸 0.1 g  
酒石酸 3.5 g  
水を加えて 1リットル

処理したフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、感度は被り+0.2の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数で示し、比較例1の感度を100として表した。

【0179】結果を表2に示した。増感色素を油滴分散物で添加することによって、塗布フィルム中においても多層吸着系のカプラー油滴分散物に対する安定性が著しく向上することがわかった。

【0180】

【表2】

表2

乳剤	試料	光吸収 強度 1)	感度 2)
比較例 1(メタノール添加)	101	100	100
	105	97	94
比較例 2(メタノール添加)	102	230	227
	106	144	137
比較例 3(分散物添加)	103	97	94
	107	92	93
本発明 1(分散物添加)	104	225	218
	108	215	209

1) 光吸収強度は試料 101 の値を 100 として表した。

2) 感度は被り + 0. 2 の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数で示し、試料 101 の感度を 100 として表した。

### 【0181】実施例2

特開平8-29904号の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤cとした。多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第12層の乳剤Lを乳剤cに置き換え、ExS-7を増感色素D-14に変更して、メタノール溶液、および固体微分散物としてそれぞれの色素がハロゲン化銀1モルあたり  $3 \times 10^{-4}$  モル添加した試料を、それぞれ比較用として試料109、110とした。また特開平8-29904号の実\*

\* 施例5の試料101における第12層の乳剤Lを乳剤cに置き換え、ExS-7を増感色素D-14、D-16、およびD-32に変更して、メタノール溶液としてそれぞれの色素がハロゲン化銀1モルあたり  $3 \times 10^{-4}$  モル添加された試料を比較用として試料111とした。またまた特開平8-29904号の実施例5の試料101における第12層の乳剤Lを乳剤cに置き換え、ExS-7を増感色素D-14、D-16、およびD-32に変更して、固体分散物としてそれぞれの色素がハロゲン化銀1モルあたり  $3 \times 10^{-4}$  モル添加された試料を本発明の試料112とした。増感色素の固体微分散物は以下の方法で製造された。すなわち、増感色素0.5gを蒸留水50mlに加えた懸濁液を50℃の条件下でデゾルバー翼を用い12000rpmで20分間攪拌した。得られた固体分散物にゼラチン水溶液50mlを加えて、増感色素の固体微分散物を得た。得られた塗布フィルムの光吸収強度を実施例1と同様に行った。また感度は試料のイエロー発色濃度測定より求めた。結果を表3に示した。増感色素を固体微分散物で添加することによって、塗布フィルム中において多層吸着色素の吸収強度が変化しにくくなり、多層吸着系の安定性が著しく向上することがわかった。

【0182】

【表3】

表3

		試料	光吸収 強度 1)	感度 2)
比較用	メタノール添加	109	100	100
	固体微分散物添加	110	88	79
	メタノール添加	111	127	118
本発明	固体微分散物添加	112	196	174

1) 光吸収強度は試料 109 の値を 100 として表した。

2) 感度は被り + 0. 2 のマゼンタ発色濃度を与えるのに要した光量の逆数で示し、試料 109 の感度を 100 として表した。

### 【0183】

【発明の効果】本発明の実施例から、増感色素が多層吸着した乳剤の分光吸収の、溶解された状態における、ま

たはカプラー油滴分散物に対する安定性が著しく向上したハロゲン化銀乳剤を得ることができる。